

JP 405279297 A
OCT 1993

ECW

(54) PRODUCTION OF ALIPHATIC CARBOXYLIC ACID ESTER

(11) 5-279297 (A) (43) 26.10.1993 (19) JP
(21) Appl. No. 4-85150 (22) 7.4.1992 (33) JP (31) 92p.22793 (32) 7.2.1992
(71) NIPPON SHOKUBAI CO LTD (72) HIROO NAGAMURA(3)
(51) Int. Cl. C07C69/54, B01J23/30, B01J27/188, C07C67/04, C07C69/12//C07B61/00

PURPOSE: To produce an aliphatic carboxylic acid ester from an aliphatic carboxylic acid and an olefin in high yield, selectivity and efficiency.

CONSTITUTION: An aliphatic carboxylic acid ester is produced by reacting an aliphatic carboxylic acid with an olefin. The process is carried out by a vapor-phase catalytic reaction using an acidic metal salt of a heteropolyacid and/or an acidic onium salt of a heteropolyacid as a catalyst.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平5-279297

(43) 公開日 平成5年(1993)10月26日

(51) Int.Cl. ⁸	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 7 C 69/54	Z	8018-4H		
B 0 1 J 23/30				
27/188				
C 0 7 C 67/04		8018-4H		
69/12		8018-4H		

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全 6 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願平4-85150	(71) 出願人	000004628 株式会社日本触媒 大阪府大阪市中央区高麗橋4丁目1番1号
(22) 出願日	平成4年(1992)4月7日	(72) 発明者	永村 裕生 兵庫県姫路市網干区興浜字西沖992番地の 1 株式会社日本触媒姫路研究所内
(31) 優先権主張番号	特願平4-22793	(72) 発明者	伊藤 広一 大阪府吹田市西御旅町5番8号 株式会社 日本触媒中央研究所内
(32) 優先日	平4(1992)2月7日	(72) 発明者	八木 博文 兵庫県姫路市網干区興浜字西沖992番地の 1 株式会社日本触媒姫路研究所内
(33) 優先権主張国	日本 (J P)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 脂肪族カルボン酸エステルの製造方法

(57) 【要約】

【目的】 脂肪族カルボン酸とオレフィンとから高収率、高選択率で効率良く脂肪族カルボン酸エステルを製造する方法を提供する。

【構成】 脂肪族カルボン酸とオレフィンとを反応させて脂肪族カルボン酸エステルを製造する方法において、触媒としてヘテロポリ酸の酸性金属塩及び／又はヘテロポリ酸の酸性オニウム塩を用い、気相接触反応することを特徴とする脂肪族カルボン酸エステルの製造方法。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 脂肪族カルボン酸とオレフィンとを反応させて脂肪族カルボン酸エステルを製造する方法において、触媒としてヘテロポリ酸の酸性金属塩及び／又はヘテロポリ酸の酸性オニウム塩を用い、気相接触反応することを特徴とする脂肪族カルボン酸エステルの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は脂肪族カルボン酸とオレフィンとを反応させて脂肪族カルボン酸エステルを製造するに際し、特定の触媒を用い、気相接触反応させることによって脂肪族カルボン酸エステルを収率良くかつ経済的に製造する方法に関するものである。本発明によって得られる脂肪族カルボン酸エステルは塗料、接着剤、可塑剤、香料及び溶剤等に使用される有用な化合物であり、特に不飽和脂肪族カルボン酸エステルは、各種機能性樹脂のモノマーまたはコモノマーとして重要な中間原料である。

【0002】

【従来の技術】 従来、カルボン酸エステルの代表的な製造方法としては、カルボン酸とアルコールとを酸性触媒の存在下で反応させて対応するカルボン酸エステルを得る方法がある。しかしながら、この方法は反応が平衡反応であるため、転化率を上げるためには副生する水を反応系外に除去排出する操作が必須で、その際アルコールが水と共沸で排出されるのを防がねばならず、必ずしも簡便な方法とは言えない。そこで、近年アルコールの代わりにオレフィンを用いてカルボン酸との反応により対応するカルボン酸エステルを製造する方法が研究されている。その際の触媒としては、硫酸、強酸性イオン交換樹脂、ヘテロポリ酸などが提案されている。このうち、ヘテロポリ酸を触媒として用いる方法は、装置の腐食性がほとんどなく、触媒の熱安定性も優れているといった特徴がある。

【0003】 ヘテロポリ酸を触媒として用いている例として液相法では、米国特許第3,644,497号、特公昭47-42808号、特公昭48-43481号、特公昭56-30334号等の各公報がある。このうち、米国特許第3,644,497号、特公昭47-42808号においては、リンモリブデン酸、あるいはリンタングステン酸を触媒として多量の水の存在下でカルボン酸エステルとアルコールとを併産する方法が示されている。しかし、オレフィンとしてエチレンを用いた場合には対応するエチルエステルやエチルアルコールは得られずにブチルエステルあるいはブチルアルコールを生

成することが示されている。特公昭48-43481号においても同様の触媒で反応する例が示されているが、この際もエチレンを用いた場合には対応するエチルエステルは得られないことが記載されている。また、特公昭56-30334号においてはタングステンのヘテロポリ酸またはその酸性ナトリウム塩や酸性銅塩を触媒とした例が示されているが、反応が高温、高圧の条件を要する上、反応率も十分満足できるものとは言えない。さらに、これら液相法においては、過酷な反応条件のためにオレフィンの重合、あるいはカルボン酸がアクリル酸のような不飽和カルボン酸の場合にも重合は避けられない。

【0004】 一方、気相法の例としては、工業化学雑誌、72, 1945~1948頁、1969、特開昭48-39425号、特公昭53-6131号等の公報がある。上記の工業化学雑誌によれば、ケイタングステン酸を触媒とした場合、200~300℃の比較的高温で、ある程度の初期活性を示すが、同時にアセトシの副生も伴い、触媒の活性低下も激しく、また150℃以下の温度では事実上反応は進行しないことが記載されている。一方、特開昭48-39425号、特公昭53-6131号各公報の場合にはリンタングステン酸、リンモリブデン酸、ケイタングステン酸を用いて高収率で目的物が得られているものの空間速度(SV)が極めて小さいため、得られる目的物の収量も極めて少ないものとなり経済的に問題が残る。以上のようにオレフィンとカルボン酸から対応するカルボン酸エステルの製法として工業的規模で実施しうる満足な製法は未だ確立されていない。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】 本発明の目的は、従来の問題点を解決し、脂肪族カルボン酸とオレフィンとから効率良く脂肪族カルボン酸エステルを製造する方法を提供することにある。

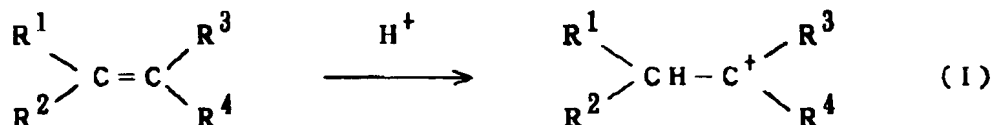
【0006】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは、かかる目的を達成するために脂肪族カルボン酸とオレフィンとの反応による脂肪族カルボン酸エステルの製造方法について鋭意研究を進めてきた。

【0007】 従来から知られているヘテロポリ酸を触媒に用いて脂肪族カルボン酸とオレフィンとから脂肪族カルボン酸エステルを合成する反応は、下記式(I)、(I')に従って反応が進行し、このときヘテロポリ酸の酸点が触媒作用を示すものと考えられている。

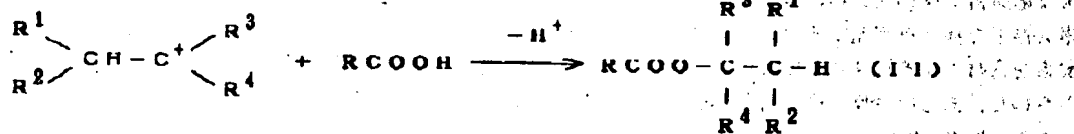
【0008】

【化1】



【0009】

* * 【化2】



(式中、R、R¹、R²、R³、R⁴は水素原子またはアルキル基を表す。)

【0010】ところが、本発明者らの検討の結果、ヘテロポリ酸の水素原子の一部または大部分を置換したヘテロポリ酸の酸性金属塩あるいはヘテロポリ酸の酸性オニウム塩は、本反応に対して極めて高活性を示し、100～150℃程度の低い温度でも高い空時収率で目的物が得られること、アセトン等の不純物をほとんど副生しないこと、また重合が起こらないことを見出し本発明を完成させるに至ったものである。

【0011】すなわち、本発明は脂肪族カルボン酸とオレフィンとを反応させて脂肪族カルボン酸エステルを製造する方法において、触媒としてヘテロポリ酸の酸性金属塩及び／又はヘテロポリ酸の酸性オニウム塩を用い、気相接触反応することを特徴とする脂肪族カルボン酸エステルの製造方法である。

【0012】本発明で用いられるヘテロポリ酸の酸性塩は、2種以上の無機酸素酸が縮合して生成した酸（ヘテロポリ酸）の水素原子の一部または大部分を置換した酸性金属塩あるいは酸性オニウム塩である。

【0013】このヘテロポリ酸のヘテロ原子としては、リン、珪素、ホウ素、アルミニウム、ゲルマニウム、チタニウム、ジルコニウム、セリウム、コバルト、クロム、硫黄が例示される。また、ポリ原子としては、モリブデン、タングステン、バナジウム、ニオブ、タンタルの中から選ばれる少なくとも1つの原子である。

【0014】具体的には、リンタングステン酸、ケイタングステン酸、ホウタングステン酸、リンモリブデン酸、ケイモリブデン酸、ホウモリブデン酸、リンモリブドタングステン酸、ケイモリブドタングステン酸、ホウモリブドタングステン酸、リンバナドモリブデン酸、ケイバナドタングステン酸などが例示される。

【0015】これらの中でもヘテロ原子がリン又は珪素、ポリ原子がタングステン、モリブデン及びバナジウムの中から選ばれる1種以上の元素からなるヘテロポリ酸が、酸性金属塩あるいは酸性オニウム塩にしたとき触媒活性が優れているので好ましい。

【0016】これらのヘテロポリ酸の酸性金属塩としては、ナトリウム、カリウム、ルビジウム、セシウム等のアルカリ金属塩、ベリリウム、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウム等のアルカリ土類金属塩、銅、銀、亜鉛、水銀等の遷移金属塩、さらにアルミニウム、タリウム、スズ、鉛等の典型元素の塩が例示される。

【0017】またヘテロポリ酸の酸性オニウム塩として

は、アンモニアやアミン類とのアンモニウム塩、さらにホスホニウム塩などが例示される。

【0018】これらのヘテロポリ酸の酸性塩の中でも、カリウム、ルビジウム、セシウム、タリウムの酸性金属塩が、またヘテロポリ酸の酸性オニウム塩の中でもアンモニアの酸性オニウム塩が高い触媒活性を示し特に好ましい。

【0019】触媒の調製法は、ヘテロポリ酸の水溶液に所望する組成式に応じた量の金属又はオニウムのハロゲン塩、炭酸塩、硝酸塩、酢酸塩、硫酸塩等の水溶液を加え、その後、濃縮、乾燥あるいは濾過等の操作によって得られるが、特にこの方法に限定されるものではない。

【0020】本発明は気相接触反応で行うが重合物を生成しないこと、高圧を必要としないこと、触媒と目的物の分離が容易等の利点が得られる。触媒は触媒層を支持するガラスウールやマクマホン、ラシヒリング等の間に適当におくことで粉末のまま、あるいは適当な大きさに成型して、さらにはシリカゲル、アルミナ、シリカーアルミナ、ケイソウ土、ゼオライト、チタニア、ジルコニア、炭化珪素、活性炭などの担体に担持して用いることができる。

【0021】本発明で用いられるオレフィンとは、工業的に広く使用されるエチレン、プロピレン、ブテン等であるが、必要に応じて炭素数がさらに多いオレフィンも採用できる。このうち特にエチレンは、非常に反応性が低く、通常の方法では対応するエチルエステルを得るのは困難であるが、本発明の方法により容易に対応するエチルエステルを得ることができる。

【0022】また、脂肪族カルボン酸は反応条件下で充分気化できる蒸気圧をもつものであればよく、飽和脂肪族カルボン酸であれば蟻酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸などであり、また不飽和脂肪族カルボン酸であればアクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸等である。

【0023】反応方法としては、ガス状態で脂肪族カルボン酸とオレフィンとを反応帯である触媒層へ導入して行なう。反応帯へ供給される気体の比率は、脂肪族カルボン酸：オレフィン＝1：1～100望ましくは1：5～50である。なお、過剰に用いたオレフィンや未反応脂肪族カルボン酸は反応後に生成物と分離した後、循環再使用することができる。また、反応の際、空素などの不活性ガスで原料ガスを希釈してもよいが水蒸気の共存下で行なうとカルボン酸エステルの収率向上および触媒の活性維持に効果的である。さらに、脂肪族カルボン酸

5

が不飽和脂肪酸カルボン酸の場合、反応後の捕集液中の未反応原料や反応生成物の重合を抑制するためには、酸素共存下で捕集を実施するのが好ましい。そのためには酸素を含むガスを随伴させて反応し、そのまま捕集しても良いし、あるいは反応後の捕集の段階で酸素を含むガスを導入しても良い。

【0024】反応圧力は、常圧でもよいし、単位時間、単位反応器あたりのカルボン酸エステルの生産量を増大させるため反応物が気相を保つ範囲で加圧しても良い。反応温度は、特に制限はないが、反応の選択性、触媒活

性維持の点から50～200℃が好ましい。

【0025】

【発明の効果】本発明によると次のような効果が得られる。

【0026】(1) 触媒活性が高く、目的物の選択性が高いため経済的にカルボン酸エステルが製造できる。また廃棄物が非常に少ないため環境への影響が小さい。

【0027】(2) 触媒による装置の腐食がなく、反応は常圧、あるいはわずかの加圧下で十分であるため装置の材質ならびに建設費等が安価である。

【0028】(3) 高価なアルコールの代わりに安価なオレフィンを原料とするから、低コストでカルボン酸エステルを製造し得る。

【0029】(4) 気相反応であるから触媒と目的物との分離工程を必要とせず、分離精製工程が簡素化できる。

【0030】(5) 原料濃度が希薄であるためオレフィンや不飽和脂肪酸カルボン酸の重合が起きず安定した運転が可能である。

【0031】

【実施例】以下、本発明を実施例でさらに具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例によって限定されるものではない。

【0032】なお、脂肪酸カルボン酸エステルの収率はガスクロマトグラフの分析結果から以下の式によって求めた。

【0033】収率(%) = (生成した脂肪酸カルボン酸エステルのモル数 / 供給した脂肪酸カルボン酸のモル数) × 100

また、何れの実施例においても目的物の脂肪酸カルボン酸エステルと未反応脂肪酸カルボン酸以外には他の生成物は認められなかった。

【0034】(実施例1) リンタングステン酸(日本無機化学工業製) 50.8gを水500mlに溶解させた。これとは別に炭酸セシウム(キシダ化学試薬特級) 6.1gを水60mlに溶解させた。リンタングステン酸の水溶液を激しく攪拌しながら炭酸セシウムの水溶液を少しずつ滴下すると直ちに白濁した。これを50℃で

6

濃縮乾固し、さらに150℃で一晩乾燥させ、その後粉末とした。得られたものは $H_{0.5}CS_{2.5}PW_{12}O_{40}$ の組成のリンタングステン酸の酸性セシウム塩であった。得られた触媒から10ccをとり、デイクソンパッキング(東京特殊金網製) 10gと混合してステンレス製U字型反応管(内径15mm)に充填し両端にガラスウールを置いた。反応温度150℃、圧力は常圧としアクリル酸：エチレン：水蒸気：Airの混合気体(モル比：1：13：0.2：0.1)を9リットル/時(標準状態換算)の流速で流した。反応管から出てきた気体を冷却トラップ後、ガスクロマトグラフで分析した。反応開始より3時間後のアクリル酸エチルの収率は49.7%で、20時間後は45%であった。またアクリル酸エチルおよび未反応原料以外には副生物は認められなかった。

【0035】(実施例2) 炭酸セシウムの水溶液の代わりに1規定アンモニア($f=0.917$)の水溶液41mlを用いた以外は実施例1と同様に処理してリンタングステン酸の酸性アンモニウム塩 $H_{0.5}(NH_4)_{2.5}PW_{12}O_{40}$ を調製した。この触媒を用いて実施例1と同様にアクリル酸とエチレンの反応を行なった。反応条件を表1に、反応結果を表2に示した。

【0036】(実施例3～7) 表1に示したリンタングステン酸の各種酸性塩を触媒として実施例1と同様に反応を行なった。反応条件を表1に、反応結果を表2に示した。

【0037】(実施例8～9) 表1に示した各種ヘテロポリ酸の酸性セシウム塩を触媒として実施例1と同様に反応を行なった。反応条件を表1に、反応結果を表2に示した。

【0038】(実施例10～12) 表1に示した組成の異なるリンタングステン酸の酸性セシウム塩を触媒として実施例1と同様に反応を行なった。反応条件を表1に、反応結果を表2に示した。

【0039】(実施例13～15) 実施例1で調製したのと同じ $H_{0.5}CS_{2.5}PW_{12}O_{40}$ なる組成のリンタングステン酸の酸性セシウム塩を触媒に用いて酢酸とエチレン、メタクリル酸とエチレン、及び酢酸とプロピレンとの反応を実施例1と同様にを行なった。反応条件を表1に、反応結果を表2に示した。

【0040】(比較例) 触媒にリンタングステン酸を用いた以外は実施例1と同様に反応を行なった。反応開始より3時間後のアクリル酸エチルの収率は0.1%以下で、20時間後には全く認められなかった。反応条件を表1に、反応結果を表2に示した。

【0041】

【表1】

	試 験	燃料系 カルボン酸	オレフィン	モル比 カルボン酸/オレフィン/水/Air	温度 (℃)	SV (hr^{-1})
実施例1	$\text{H}_{0.5}\text{Cs}_{2.5}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$	アクリル酸	エチレン	1/13/0.2/0.1	150	900
2	$\text{H}_{0.5}(\text{NH}_4)_{2.5}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$	↑	↑	1/10/0.2/0.1	↑	↑
3	$\text{H}_{0.5}\text{Tl}_{2.5}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$	↑	↑	↑	↑	↑
4	$\text{H}_{0.5}\text{Rb}_{2.5}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$	↑	↑	↑	↑	↑
5	$\text{H}_{0.5}\text{K}_{2.5}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$	↑	↑	↑	↑	↑
6	$\text{H}_{0.5}[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2]_{2.5}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$	↑	↑	↑	↑	↑
7	$\text{H}_{0.5}\text{As}_{2.5}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$	↑	↑	↑	↑	↑
8	$\text{HCs}_3\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$	↑	↑	1/13/0.2/0.1	↑	↑
9	$\text{H}_{0.5}\text{Cs}_{2.5}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$	↑	↑	↑	↑	↑
10	$\text{H}_{0.15}\text{Cs}_{2.85}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$	↑	↑	↑	↑	↑
11	$\text{HCs}_2\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$	↑	↑	↑	↑	↑
12	$\text{H}_2\text{CsPW}_{12}\text{O}_{40}$	↑	↑	↑	↑	↑
13	$\text{H}_{0.5}\text{Cs}_{2.5}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$	酢酸	↑	1/8/0.2/0.1	↑	↑
14	↑	メタクリル酸	↑	1/15/0.2/0.1	160	↑
15	↑	酢酸	プロピレン	1/8/0.03/0.7/7.4 (92)	90	1700
比較例	$\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$	アクリル酸	エチレン	1/13/0.2/0.1	150	900

実施例15は反応ガスに酸素ガスを調拌させた。

【0042】

【表2】

	生成した 脂肪酸カルボン酸エステルの種類	脂肪酸カルボン酸エステル 収率 (%)
実施例1	アクリル酸エチルエステル	49.7
2	↑	42.6
3	↑	46.7
4	↑	34.4
5	↑	30.4
6	↑	8.4
7	↑	4.3
8	↑	33.8
9	↑	24.9
10	↑	24.0
11	↑	23.6
12	↑	19.1
13	酢酸エチルエステル	39.5
14	メタクリル酸エチルエステル	41.8
15	酢酸イソプロピルエステル	78.0
比較例	アクリル酸エチルエステル	0.1以下

収率は反応開始より3時間後の結果を示す。

フロントページの続き

(51) Int. Cl. ⁵

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

// C 0 7 B 61/00

3 0 0

(72) 発明者 杉村 俊郎

兵庫県姫路市網干区興浜字西沖992番地の

1 株式会社日本触媒姫路研究所内